

0-732895-1

На правах рукописи



**ВАСИЛЬЕВ РОМАН ИГОРЕВИЧ**

**СИНТЕЗ, ТРАНСПОРТНЫЕ И ИОНОФОРНЫЕ СВОЙСТВА  $\alpha$ -АМИНО-  
МЕТИЛФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПОДАНДОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**КАЗАНЬ – 2003**

Работа выполнена на кафедрах высокомолекулярных и элементоорганических соединений и аналитической химии Казанского государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина.

Научные руководители:

доктор химических наук,  
профессор Р.А. Черкасов

кандидат химических наук,  
доцент А.Р. Гарифзянов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор Ю.И. Сальников

доктор химических наук,  
профессор В.А. Альфонсов

Ведущая организация:

Казанский государственный  
технологический университет

Защита состоится «6» марта 2003 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г.Казань, ул. Кремлёвская, 18, НИХИ имени А.М.Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

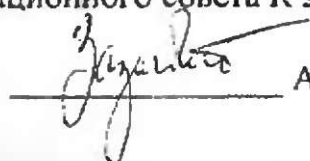
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан «4» февраля 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета К 212.081.04

кандидат химических наук



А.Г. Зазыбин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность работы.

Химия комплексов хозяин-гость является в настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся и перспективных областей фундаментальной науки. Комплексообразующая способность комплексонов – «хозяев» лежит в основе создания новых высоких технологий, таких как аналитическое использование ионселективных электродов, мембранный транспорт, направленный синтез биологически активных веществ, высокоэффективных катализаторов и т.д. Однако практически полезные свойства огромного числа синтезированных соединений до сих пор остаются невостребованными. Поэтому исследование комплексообразующих свойств уже полученных, а также поиск новых эффективных и селективных комплексонов является актуальной задачей химии.

Наиболее эффективным способом решения этой задачи является направленный синтез молекул потенциальных «хозяев» с заранее заданными комплексообразующими свойствами по отношению к тому или иному связываемому субстрату. Весьма перспективными реагентами для достижения этих целей выглядят ациклические переносчики – поданды, линейные аналоги краун-эфиров и криптандов. Зачастую не уступая макроциклическим переносчикам по комплексообразующим способностям, поданды лишены их главных недостатков – высокой стоимости и сложности синтеза, которые препятствуют широкому практическому использованию макроциклических лигандов на производстве. Кроме того, одним из главных достоинств подандов является простота введения в их структуру специфических донорных группировок желаемой структуры, что предопределяет их возможность связываться с определёнными субстратами. Так, ациклические олигоэфиры, с концевыми азотсодержащими электронодонорными группировками широко зарекомендовали себя как эффективные комплексообразующие агенты по отношению к ионам щелочноземельных металлов. Полиэфирные поданды, содержащие концевые фосфорильные группы, обладают лучшими комплексообразующими свойствами и высокой селективностью, нежели их аналоги, имеющие оксиэтильные фрагменты, но не содержащие атомов фосфора.

Изученные в настоящей работе новые фосфорилированные азаподанды, являясь бисфункциональными аналогами  $\alpha$ -аминофосфорильных соединений – относительно доступных и эффективных мембранных переносчиков ионов металлов и органических молекул – могут специфическим образом сочетать в себе свойства фосфорсодержащих подандов, с одной стороны, и  $\alpha,\omega$ -диаминополиэфиров – с другой.

Изучение ионофорных и мембранно-транспортных свойств  $\alpha$ -аминофосфорильных соединений с различными заместителями у атома фосфора и азота является наиболее простым и эффективным способом определения влияния различных донорных центров на их соответствующие практически полезные свойства, что позволит в дальнейшем применить принципы направленного синтеза для других классов соединений, потенциально обладающих практически ценными свойствами.

Таким образом, синтез и исследование комплексообразующих свойств фосфорилированных азаподандов является актуальным направлением элементоорганической и координационной химии не только по причине получения новых практически полезных веществ, но и из-за возможности предсказания комплексообразующих свойств целого

класса элементоорганических соединений – полифункциональных переносчиков с терминальными  $\alpha$ -аминофосфорильными группами.

**Цель работы** состоит в получении фосфорилированных азаподандов с терминальными  $\alpha$ -аминофосфиноксидными группами, различающимися окружением у атома фосфора, и изучении их комплексообразующих свойств по отношению к органическим и неорганическим субстратам. Особое внимание было уделено поиску оптимальных путей синтеза фосфорилированных азаподандов, определению специфики влияния окружения атомов фосфора и азота на их комплексообразующие свойства по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, изучению различных аспектов практического применения новых синтезированных соединений, главным образом в качестве переносчиков и компонентов ионселективных электродов.

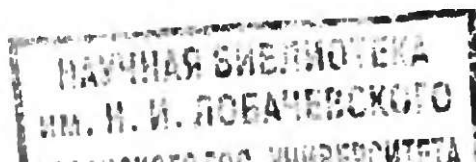
**Научная новизна.** Найдены оптимальные пути синтеза нового класса соединений – фосфорилированных азаподандов с терминальными  $\alpha$ -аминоалкилфосфиноксидными группами и разнообразными заместителями у атома фосфора. На примере индуцированного мембранного транспорта через жидкую импрегнированную мембрану изучены комплексообразующие свойства новых азаподандов по отношению к перхлоратам и иодидам щелочных и щелочноземельных металлов, а также полифункциональным карбоновым кислотам. Проведён анализ влияния окружения атома фосфора и наличия аминогрупп в структуре этих соединений на их ионофорные свойства.

**Практическая значимость.** Показано, что азаподанды могут быть использованы в качестве переносчиков не только солей металлов, но и органических полифункциональных кислот. Исследована возможность применения новых азаподандов в качестве электродноактивных компонентов в жидкостных ионселективных электродах. Показано, что такие электроды могут быть использованы для определения малых концентраций катионов тяжелых щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы докладывались на XV Международной конференции по химии фосфора (ICPC 15), г. Сендай (Япония), 2001 г.; Поволжской конференции по аналитической химии, г. Казань 2001 г.; XIX Украинской конференции по органической химии, г. Ужгород (Украина), 2001 г.; 13-ой Международной конференции по химии фосфора (ICPC-XIII) и 4-ом Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ISPM-IV), 2002 г.; II Международном симпозиуме «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» и I Международной молодёжной конференции-школе по синтезу и строению супрамолекулярных соединений, г. Казань, 2002 г.

**Структура и объём работы.** Работа состоит из введения и трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. В первой главе рассматриваются литературные данные, обобщающие методы синтеза и комплексообразующие свойства подандов с терминальными донорными группами. Во второй главе диссертации излагаются результаты собственной работы диссертанта и их обсуждение. Экспериментальная часть работы, включающая подробное описание методик и результатов проведённых экспериментов, представлена в третьей главе.

Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, включая 19 таблиц, 10 рисунков и 4 схемы; библиография содержит 86 наименований.

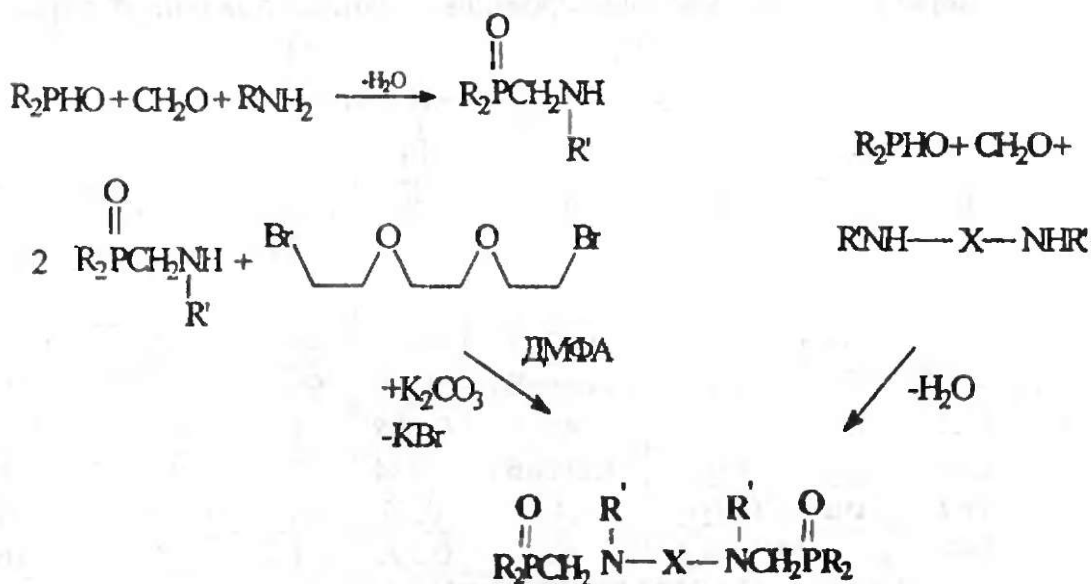




## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

## 1. Синтез фосфорилированных азаподандов.

Нами были разработаны два относительно простых и удобных метода синтеза фосфорилированных азаподандов, базирующихся на использовании реакции Кабачника-Филдса.



Где  $R = C_5H_{11}$ ,  $p\text{-CH}_3C_6H_4$ ,  $C_8H_{17}$ ,  $C_{10}H_{21}$ ;  $R' = C_4H_9$ ;

$$X = (-CH_2CH_2OCH_2-)_2, (-CH_2-)_2, \text{ при отсутствии } R' \text{ cyclo-}(C_4H_8)$$

Первый из них представляет собой одnoreакторный синтез в трехкомпонентной системе гидрофосфорильное соединение – карбонильное соединение – диаминоолигоэфир и позволяет получать целевые вещества с очень высоким выходом.

Альтернативный путь предусматривает двустадийный процесс, на первой стадии которого создается  $\alpha$ -аминофосфиноксидный синтон. Далее две молекулы получающегося фосфорилированного вторичного амина «сшиваются» дигалоидолигоэфиром соответствующей длины.

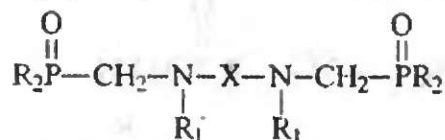
Хотя оба эти метода характеризуются относительной простотой и технологичностью, каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками. Выбор подходящего из этих методов должен быть сделан, исходя из потребности создания гидрофобно-гидрофильного баланса или липофильных характеристик целевого поданда. Несомненно, при этом следует учитывать желаемый размер потенциальной псевдополости и нужное количество потенциальных центров координации в ней.

Этим методом были получены соединения (I)-(VI), характеристика которых представлены ниже, (табл. 1).

Поданды (I)-(IV) представляют собой вязкие жидкости, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. Чистота полученных веществ контролировалась методом тонкослойной хроматографии и данными элементного анализа. Структура соединений подтверждалась данными ИК и ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии. В ИК-спектрах обнаруживается характерный острый пик валентных колебаний  $\text{P}=\text{O}$  1140-1190  $\text{cm}^{-1}$ .

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  для всех полученных веществ характерен синглетный сигнал в фосфиноксидной области 42-51 м.д. для алифатических и 25 м.д.- для ароматических фосфиноксидов. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  подтверждают строение полученных соединений.

Таблица 1.  
Характеристика фосфорилированных азаподандов общей формулы



N	R	R <sub>1</sub>	X	n <sub>d</sub> <sup>20</sup>	R <sub>f</sub>	Выход, %	δ <sup>31</sup> P, м.д.	ν <sub>P=O</sub> , см <sup>-1</sup>
I	Am	Bu	тэг*	1.4763	0.407	63.8	46	1165
II	p-(Tol)	Bu	тэг	смолообр.	0.45	68-74	24.7	1190
III	Oct	Bu	тэг	1.4735	0.588	64	44.53	1150
IV	Dec	Bu	тэг	смолообр.	0.484	76	43.2	1140
V	Oct	Bu	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	1.472	0.35	99(73)	49	1140
VI	Dec	-	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	тв.	0.297	67	51	1160

\* тэг = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

Использование указанных выше методов, позволило впервые осуществить синтез новых подандов с терминальными аминоалкилфосфорильными группами и исследовать возможность их применения в качестве нейтральных переносчиков солей щелочных и щелочноземельных металлов и органических кислот через импрегнированные мембраны, а также электродноактивных компонентов ионоселективных электродов для целей химического анализа.

## 2. Индуцированный мембранный транспорт перхлоратов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов.

С целью изучения влияния структуры нейтральных переносчиков с α-аминофосфорильными фрагментами на их мембранно-транспортные свойства был исследован индуцированный транспорт перхлоратов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также органических кислот через импрегнированную фторопластовую мембрану.

Изучение мембранного транспорта проводили в специально сконструированном приборе, принципиальная схема которого приведена на схеме 1.

Прибор состоит из генератора переменного напряжения (1), балластного сопротивления (2), ячейки для мембранного транспорта (3) и вольтметра (4). Жидкой мембраной служили растворы фосфорилированных азаподандов разной концентраций в фенилциклогексане и тридекане, импрегнированные в тефлоновых пористых фильтрах на полиэфирной подложке. Процесс массопереноса начинался после включения внешней и внутренней мешалок и регистрировался по изменению электропроводности принимающей фазы кондуктометрическим детектором. Для расчета величин потоков спе-

циальная компьютерная программа, разработанная на кафедре аналитической химии Казанского университета.

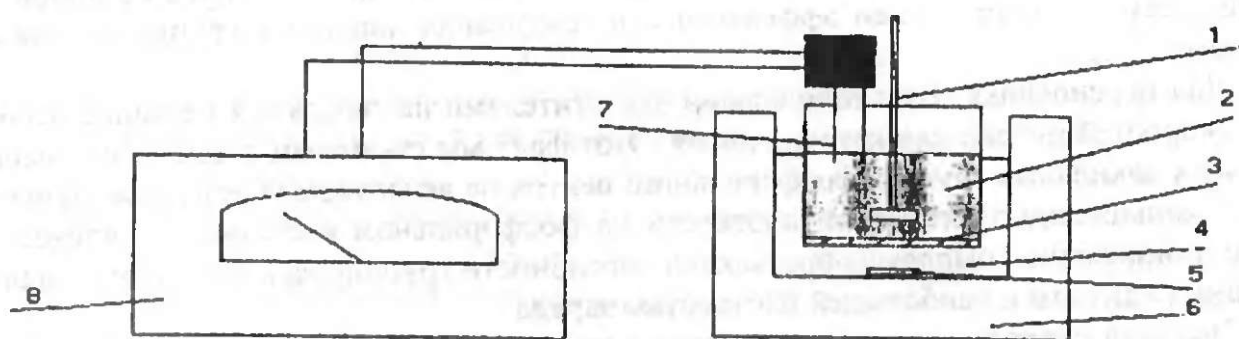


Схема 1. Прибор для изучения мембранного транспорта:

1. Внешняя мешалка, 2. Принимающая фаза, 3. Жидкая мембрана, импрегнированная в порах твердой матрицы, 4. Отдающая фаза, 5. Магнитная мешалка, 6. Термостатируемая ячейка, 7. Платиновый кондуктометр, 8. Вольтметр.

Анализ величин скоростей потоков показывает, что для всех фосфорилированных 2,11-диаза-5,8-диоксадодеканов характерно снижение скорости переноса в ряду катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и некоторый всплеск скорости потока для иодида рубидия, (табл. 2). Однако, если лиганды с низколипофильными заместителями у атома фосфора имеют величины потоков для  $\text{RbI}$ , в три и более раз превышающие величины потоков  $\text{KI}$ , то для наиболее липофильного азаподанда с децильными группами у фосфора (IV) различие в этих величинах становится незначительным.

Таблица 2.

Величины скоростей потоков (моль/мин $\times$ м<sup>2</sup>) иодидов щелочных металлов через жидкую мембрану. Концентрация переносчика  $C_{\text{перен.}} = 0.2 \text{ M}$  в фенилциклогексане, концентрация соли отдающей фазы  $C_{\text{отдающ.}} = 0.2 \text{ M}$  в воде.

№	Структура	$\text{LiI}$	$\text{NaI}$	$\text{KI}$	$\text{RbI}$
II		$1.1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$2.31 \times 10^{-6}$	$7.18 \times 10^{-6}$
I		$1.11 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-6}$	$3.72 \times 10^{-6}$	$1.31 \times 10^{-5}$
III		$1.33 \times 10^{-5}$	$1.46 \times 10^{-5}$	$4.24 \times 10^{-6}$	$3.35 \times 10^{-5}$
IV		$4.61 \times 10^{-5}$	$2.87 \times 10^{-5}$	$1.54 \times 10^{-5}$	$2.83 \times 10^{-5}$
V		$8.51 \times 10^{-5}$	$3.78 \times 10^{-5}$	$2.71 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$
VI		$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-9}$	$< 10^{-9}$

Для сравнения, в том соединении, в котором не содержатся оксиэтильные донорные атомы кислорода – азаподанд (V) – величины потока в ряду  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  неуклонно падают. Это, скорее всего, связано с увеличением атомного радиуса катионов и соответственно – понижением эффективности связывания донорных групп лиганда с катионом.

Для переносчика (II) с толильными заместителями наблюдаются меньшие величины скоростей потока для катиона лития. Этот факт мы связываем с тем, что замена донорных алкильных групп у фосфорильного центра на акцепторные арильные приводит к уменьшению электронной плотности на фосфорильном кислороде и, следовательно, понижению комплексообразующей способности группировки к катиону с наименьшим радиусом и наибольшей плотностью заряда.


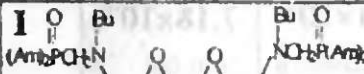
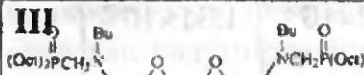

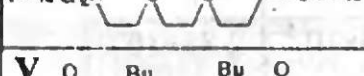

Высокая скорость переноса перхлората магния фосфорилированными азаподандами, (табл. 3), нехарактерная для бисфосфорилированных переносчиков, обусловлена, скорее всего, наличием в структуре лигандов амино- групп, обладающих большим сродством к катиону магния.

Следует отметить, что с увеличением длины алкильного заместителя у атома фосфора усиливается комплексообразующая способность по отношению к катиону  $\text{Ca}^{2+}$ . В этом проявляется аналогия изученных фосфорилированных азаподандов и изученных ранее Гарифзяновым с сотр. бисфосфорилированных переносчиков, не содержащих атомов азота.

Высокая скорость потока через жидкую мембрану перхлората бария обусловлена, по-видимому, комплементарным максимальному координационному числу катиона количеством донорных центров, эффективно координирующих катион бария, который обладает значительным атомным радиусом.

Таблица 3.

Величины скоростей потоков (моль/мин $\times$ м<sup>2</sup>) перхлоратов щелочных и щелочно-земельных металлов через жидкую мембрану. Концентрация переносчика в фенилциклогексане  $C_{\text{перен}} = 0.2 \text{ М}$ , концентрация соли отдающей фазы  $C_{\text{отдающая}} = 0.2 \text{ М}$  в воде.

Номер переносчика	$\text{LiClO}_4$	$\text{NaClO}_4$	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$
II 	$6.40 \times 10^{-6}$	$1.15 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-6}$	$1.79 \times 10^{-6}$	$8.97 \times 10^{-6}$
I 	$6.9 \times 10^{-6}$	$1.76 \times 10^{-6}$	$8.5 \times 10^{-6}$	$3.88 \times 10^{-6}$	$1.18 \times 10^{-4}$
III 	$3.54 \times 10^{-6}$	$1.44 \times 10^{-5}$	$2.39 \times 10^{-6}$	$3.18 \times 10^{-5}$	$6.84 \times 10^{-5}$
IV 	$1.08 \times 10^{-4}$	$7.77 \times 10^{-5}$	$2.06 \times 10^{-4}$	$3.41 \times 10^{-4}$	$1.79 \times 10^{-4}$
V 	$1.21 \times 10^{-4}$	$5.97 \times 10^{-5}$	$1.88 \times 10^{-4}$	$2.84 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-4}$
VI 	$< 10^{-7}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-7}$	$< 10^{-8}$



Уменьшение величины потока для этого катиона с ростом размера заместителей у атома фосфора объясняется, по-видимому, возрастающими стерическими препятствиями дополнительной координации этого катиона донорными фосфиноксидными фрагментами.

Повышение конформационной жесткости подандов путём введения в их структуру малоподвижных фрагментов, ограничивающих число возможных конформаций лиганда, зачастую используется как способ увеличения комплексообразующей способности подандов, что, как правило, приводит к повышению селективности комплексообразования. В случае же с фосфорилированным переносчиком (VI) конформационная жесткость скелета препятствует образованию псевдополости, необходимой для эффективного комплексообразования с катионом металла. Чрезвычайно низкие значения скорости потоков перхлоратов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов при использовании в качестве нейтрального переносчика поданда с пиперазиновым фрагментом могут быть объяснены низкой устойчивостью образуемых комплексов, что связано с пространственным строением переносчика.

Таким образом, анализ транспортных свойств подандов с  $\alpha$ -аминометилфосфорильными группами показывает, что при комплексообразовании с катионами щелочных металлов наиболее важным фактором, определяющим устойчивость комплекса, является число донорных атомов в структуре поданда, тогда как эффективность комплексообразования с щелочноземельными металлами определяется совокупностью факторов – природой и числом донорных центров, а также – окружением фосфорильного фрагмента.

### **3. Индуцированный мембранный транспорт полифункциональных органических кислот.**

Наличие в структуре фосфорилированных азаподандов нескольких донорных атомов с различной основностью даёт основание рассчитывать на их способность осуществлять мембранный транспорт не только ионов металлов, но и органических молекул, например, окси- и аминокислот.

Представлялось интересным и важным изучить процессы мембранного транспорта полифункциональных органических кислот через жидкую импрегнированную мембрану с использованием в качестве переносчиков полученных нами фосфорилированных азаподандов.

Для органических молекул установление зависимости мембранно-транспортных свойств от строения комплексов «переносчик-субстрат» является очень сложной многофакторной задачей. При этом трудно учесть влияние диэлектрической проницаемости, вязкости и сольватационных процессов в мембранной фазе. При исследовании кинетики массопереноса обычно изучают влияние концентрации переносчика в мембране и концентрации субстрата в отдающей фазе на величину потоков.

Для изученного нами процесса переноса полифункциональных кислот также трудно ожидать простых зависимостей. Варьирование концентрации переносчика в этом случае будет существенно сказываться на диэлектрической проницаемости и вязкости среды, а при изменении содержания переносимых кислот в отдающем растворе возникает необходимость учёта протолитических равновесий, что заметно усложняет оценку влияния структуры переносчика на его транспортные свойства.

Как показывают экспериментальные величины скоростей потоков, приведенные в (табл. 4), при мембранном транспорте полифункциональных муравьиной, щавелевой, винной и лимонной кислот ациклическими переносчиками (IV) и (V) не наблюдается сколь либо значительной селективности, несмотря на имеющиеся оксипропильные фрагменты у первого.

Скорости потока для всех субстратов имеют величины одного порядка, что может свидетельствовать о комплексообразовании с преимущественным участием лишь сильно основных фосфорильных и амино- групп.

Таблица 4.

Величины потоков (моль/мин $\times$ м<sup>2</sup>) полифункциональных органических кислот через жидкую мембрану. Концентрация переносчика  $C_{\text{перен}} = 0.2$  М в мембранной фазе, концентрация кислоты в отдающей фазе  $C_{\text{отдающ}} = 0.2$  М.

Номер переносчика и растворитель	Муравьиная кислота	Щавелевая кислота	Винная кислота	Лимонная кислота
Холостой опыт в фенилциклогексане (фцг)	$7.32 \times 10^{-6}$	$4.37 \times 10^{-7}$	$< 10^{-9}$	$2.67 \times 10^{-9}$
Холостой опыт в тридекане (тд)	$8.75 \times 10^{-9}$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	$1.62 \times 10^{-10}$
VI фцг	$7.0 \times 10^{-6}$	$3.84 \times 10^{-6}$	$2.46 \times 10^{-8}$	$4.16 \times 10^{-7}$
IV фцг	$5.74 \times 10^{-4}$	$3.15 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$2.56 \times 10^{-4}$
IV тд	$1.78 \times 10^{-4}$	$1.30 \times 10^{-5}$	$2.11 \times 10^{-4}$	$2.27 \times 10^{-4}$
V фцг	$1.74 \times 10^{-4}$	$7.55 \times 10^{-5}$	$9.28 \times 10^{-5}$	$1.16 \times 10^{-4}$

Обращает на себя внимание то, что понижение концентрации кислот неминуемо ведёт к уменьшению доли их недиссоциированной формы. Определение концентрации недиссоциированной формы и пересчет скорости потока с её учётом показывает, что в комплексообразовании муравьиной, винной и лимонной кислот участвуют, скорее всего, недиссоциированные формы кислот (табл. 5).

Так, при понижении концентрации кислот в 100 раз наблюдается понижение потоков в 60-300 раз, т.е. в среднем - на 2 порядка. Исходя из этого, можно полагать, что в состав комплекса, образующегося в мембранной фазе, входит по одной молекуле кислоты.

При понижении концентрации переносчика в мембранной фазе в 10 раз наблюдается разная степень понижения потока для различных кислот (табл. 6). Если для муравьиной и щавелевой кислот величины потока понижаются в 15 и 30 раз соответственно, то для лимонной и винной кислот - в 350 и 400 раз. Со значительной долей вероятности это может свидетельствовать о том, что если в состав комплекса, образуемого муравьиной и щавелевой кислотами, входит по одной молекуле переносчика, то лимонная и винная кислоты связываются с двумя молекулами азаподанда.

Таблица 5.

Величины потоков (моль/мин $\times$ м<sup>2</sup>) полифункциональных органических кислот через жидкую мембрану. Концентрация переносчика постоянна  $C_{\text{перен.}}=0.2$  М, уменьшается концентрация кислоты в отдающей фазе.  $K=П/C_{\text{н.д.иссоп. форма}}$

Переносчик IV	Кислоты			
Концентрации кислот	Муравьиная кислота	Щавелевая кислота	Винная кислота	Лимонная кислота
0.2 М	$5.74 \times 10^{-4}$ $K=5.94 \times 10^{-4}$	$3.15 \times 10^{-4}$ $K=4.84 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$ $K=1.138 \times 10^{-4}$	$2.56 \times 10^{-4}$ $K=2.73 \times 10^{-4}$
0.02 М	$5.41 \times 10^{-5}$ $K=5.94 \times 10^{-5}$	$7.11 \times 10^{-5}$ $K=25 \times 10^{-5}$	$1.35 \times 10^{-5}$ $K=1.74 \times 10^{-5}$	$4.65 \times 10^{-5}$ $K=5.7 \times 10^{-5}$
0.002 М	$1.98 \times 10^{-6}$ $K=2.66 \times 10^{-6}$	$5.03 \times 10^{-6}$ $K=125 \times 10^{-6}$	$6.83 \times 10^{-7}$ $K=1.5 \times 10^{-6}$	$3.51 \times 10^{-6}$ $K=6.62 \times 10^{-6}$

Таблица 6.

Величины потоков (моль/мин $\times$ м<sup>2</sup>) полифункциональных органических кислот через жидкую мембрану. Уменьшается концентрация переносчика в мембранной фазе, концентрация кислоты в отдающей фазе постоянна  $C_{\text{отдающ.}}=0.2$  М.

Переносчик IV	Кислоты			
Концентрации переносчика	Муравьиная кислота	Щавелевая кислота	Винная кислота	Лимонная кислота
0.2 М	$5.74 \times 10^{-4}$	$3.15 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$2.56 \times 10^{-4}$
0.02 М	$3.72 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-6}$	$3.00 \times 10^{-7}$	$6.1 \times 10^{-7}$

Сравнение потоков для аспарагиновой кислоты и винной кислоты при равных условиях ( $C=0.05$ М,  $C_{\text{перен.}}=0.02$ ): для аспарагиновой –  $8,31 \times 10^{-8}$ ; для винной –  $1,02 \times 10^{-8}$ .

Несмотря на то, что менее основные оксиэтильные фрагменты скорее всего не участвуют в дополнительной координации полифункциональных оксикислот, в случае транспорта наиболее растворимой из органических дикарбоновых аминокислот – аспарагиновой, удаётся наблюдать участие кислородных атомов оксиэтильной цепи в дополнительной координации. Скорость потока этой дикарбоновой аминокислоты ( $8,31 \times 10^{-8}$  моль/мин $\times$ м<sup>2</sup>) значительно больше скорости переноса винной кислоты (винной  $1,02 \times 10^{-8}$  моль/мин $\times$ м<sup>2</sup>), что, скорее всего, связано с участием донорных атомов оксиэтильной цепи в координации цвиттер-ионной формы этой кислоты по аммониевой



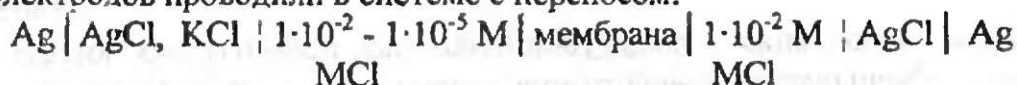
группе, в то время как свободная карбоксильная группа образует комплекс с одним из аминометилфосфорильных фрагментов.

Таким образом, изученный в работе индуцированный транспорт полифункциональных оксикислот показал, что фосфорилированные азаподанды являются эффективными, но мало селективными переносчиками этих субстратов через липофильную мембрану. В координации преимущественно участвуют  $\alpha$ -аминометилфосфорильные фрагменты, а доля участия донорных атомов оксиэтильной линейной цепи невелика. Однако достаточно высокое сродство азаподандов к аспарагиновой кислоте позволяет предположить, что изученные фосфорилированные азаподанды при переносе аминокислот могут проявлять большую селективность.

#### 4. Электродноактивные свойства фосфорилированных азаподандов.

Исследованные в диссертации мембранно-транспортные свойства фосфорилированных 2,11-диаза-5,8-диоксадодеканов характеризуют эти соединения как эффективные мембранные переносчики, что, в свою очередь, позволяет предположить о возможности их использования в качестве активных компонентов ионселективных электродов (ИСЭ).

Потенциометрические измерения с использованием мембранных ионоселективных электродов проводили в системе с переносом:



Внутренний раствор электродов содержит стандартный раствор исследуемой соли.

Корпус электрода представляет собой полиэтиленовый наконечник дозатора, выходное отверстие которого заполняется тefлоновым порошком, пропитанным жидкой мембраной. В качестве активных компонентов жидкой мембраны были использованы азаподанды с толильными (II) и октильными (III) заместителями у атома фосфора, которые были выбраны из-за высокой степени селективности к катионам тяжёлых щелочных и щелочноземельных металлов, проявляемой ими при мембранном транспорте.

Установлено, что ИСЭ, изготовленные с использованием азаподандов (II) и (III), дают отклик на ионы щелочных и щелочноземельных металлов, при этом селективность электродов существенно зависит от структуры поданда. Так, азаподанд, содержащий толильные заместители у атома фосфора (II), проявляет наибольшее сродство и селективность по отношению к ионам тяжелых щелочных металлов — рубидию и цезию. Как свидетельствуют данные таблицы 7, электрод, приготовленный с его применением, характеризуется крутизной электродной функции близкой к значению наклона, теоретически найденному по уравнению Нернста для однозарядных катионов и свидетельствуют об обратимости процессов на границе раздела фаз.

Описываемый электрод чувствителен к ионам цезия и рубидия в интервале их концентраций  $10^{-2} - 10^{-5}$  М. Важно подчеркнуть, что при этом достигается значительная селективность совместного определения катионов калия и рубидия.



Характеристики ионселективных электродов с жидкой мембраной на основе фосфорилированных азаподандов (II) и (III).

Таблица 7.

Катион	Предел обнаружения $C_{min}$ М	Наклон, Е/рС(Ме), мВ
Ионофор (II)		
Rb <sup>+</sup>	$1.0 \times 10^{-5}$	56.3±1.7
Cs <sup>+</sup>	$1.0 \times 10^{-5}$	62.7±1.8
Ионофор (III)		
Li <sup>+</sup>	$1 \times 10^{-4}$	57,9±1.0
Na <sup>+</sup>	$1 \times 10^{-3}$	-
K <sup>+</sup>	$1 \times 10^{-3}$	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$1 \times 10^{-4}$	44,9±0,3
Rb <sup>+</sup>	$1 \times 10^{-4}$	-
Mg <sup>2+</sup>	$5 \times 10^{-5}$	28,7±1,8
Ca <sup>2+</sup>	$1 \times 10^{-5}$	31,1±1,3
Sr <sup>2+</sup>	$5 \times 10^{-5}$	29,6±1,5
Ba <sup>2+</sup>	$1 \times 10^{-5}$	31,7±1,4

Алифатический азаподанд (III), содержащий октильные заместители у атома фосфора, обнаружил значительную селективность по отношению к катиону бария. В этом случае также наблюдается предпочтительность комплексообразования с тяжёлым ионом бария по сравнению с ионами аммония и большинства щелочных металлов, что позволяет определять ион бария в их присутствии. Показательно, что для наиболее тяжёлых ионов - бария и рубидия, наблюдается наименьшая селективность, что может свидетельствовать о приблизительно одинаковом характере их комплексообразования.

Следует подчеркнуть, что ИСЭ, включающий в качестве ионофора азаподанд с октильными группами (III), способен определять ионы двузарядных металлов в предельной концентрации  $10^{-5}$  М, предел обнаружения ионов лёгких металлов значительно ниже  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  (табл. 7).

Возможность практического применения ИСЭ на основе фосфорилированных азаподандов была нами апробирована на примере электродов с подандом (II). Мы осуществили потенциометрическое титрование хлорида рубидия тетрафенилборатом натрия. Наблюдаемый в точке эквивалентности существенный скачок потенциала свидетельствует о возможности использования этих новых индикаторных электродов для потенциометрического титрования солей рубидия.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Впервые синтезированы фосфорилированные азаподанды с использованием реакций Кабачника-Филдса и алкилирования  $\alpha$ -аминометилфосфиноксидов дигалогенолигоэфирами. Структура полученных соединений установлена комплексом физико-химических методов.

2. Показана возможность использования новых фосфорилированных азаподандов в качестве нейтральных переносчиков перхлоратов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов через жидкую мембрану.

3. Сравнение комплексообразующих свойств бисфосфорилированных подандов с их бисфосфинксидными аза- аналогами позволило установить специфическую роль  $\alpha$ -аминогруппы, введение которой в ряде случаев ведёт к усилению комплексообразующих свойств последних.

4. Установлена возможность использования фосфорилированных азаподандов в качестве мембранных переносчиков полифункциональных кислот. Показано, что решающий вклад в устойчивость комплексов вносят сильно основные концевые  $\alpha$ -аминофосфиноксидные фрагменты.

5. Показана возможность использования фосфорилированных азаподандов в качестве электродноактивных компонентов ионселективных электродов, чувствительных к катионам щелочных и щелочноземельных металлов. Разработаны методы селективного определения малых концентраций ионов тяжелых щелочных и щелочноземельных металлов (Ba, Rb, Cs).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ.

1. Васильев Р.И., Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р. Синтез новых фосфорилированных азаподандов // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии: Сб. науч. тр., посвященный юбилею профессора Веры Федоровны Тороповой, Казань, 2000. С. 71-74.
2. Cherkasov R., Vasiliev R., and Garifzyanov A. Synthesis of the novel azapodands // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 2002. Vol. 177. P.2129.
3. Rafael Cherkasov, Roman Vasiliev and Airat Garifzyanov. Synthesis of the novel phosphorylated azapodands // Abstracts. XVth International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC 15), Sendai, Japan, 2001. P.218.
4. Васильев Р.И., Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А. Ионселективные электроды для определения ионов тяжёлых щелочных металлов на основе фосфорилированных азаподандов // Тезисы докладов Поволжской конференции по аналитической химии, Казань, 2001. С.77.
5. Фосфорорганические аналоги аминокислот -  $\alpha$ -аминофосфонаты: синтез, реакционная способность и новые области применения. / Р.А. Черкасов, В.И. Галкин, И.В. Галкина, А.Р. Гарифзянов, С.В. Захаров, Р.И. Васильев // Тезисы докладов

XIX Украинской конференции по органической химии, Львов, Украина, 2001. С.44.

6. Новое в химии альфа-аминофосфонатов: синтетические, механистические и прикладные аспекты. / Р.А. Черкасов, В.И. Галкин, И.В. Галкина, А.А. Собанов, А.Р. Гарифзянов, А.В. Золотухин, Р.И. Васильев, Р.Ф. Агзамов // Сб. науч. тр. 13 Международной конференции по химии соединений фосфора (ССРС-XIII) и 4-го Международного симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ICPM-IV) С.-Петербург, 2002. С.85.
7. Vasiliev R.I., Garifzyanov A.R. Synthesis and ionophoric properties of the novel phosphorylated azapodands. // Abstracts of the II International Symposium "Molecular design and synthesis of supramolecular architectures", Kazan, Russia, 2002. P.117.

Работа выполнена при поддержке грантов Минобразования РФ «Университеты России – фундаментальные исследования», проекты № УР 05.01.008 и № УР 05.01.043 и совместного гранта CRDF и Минобразования РФ «Basic Research & Higher Education» (REC-007)

*Васильев*